

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 31 949 A 1

51 Int. Cl. 6:  
C 07 C 57/055  
// B01J 23/88

21 Aktenzeichen: P 44 31 949.5  
22 Anmeldetag: 8. 9. 94  
23 Offenlegungstag: 16. 3. 95

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Ruppel, Wilhelm, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Wegerle, Ulrike, 67550 Worms, DE; Tenten, Andreas,  
Dr., 67434 Neustadt, DE; Hammon, Ulrich, Dr., 69165  
Mannheim, DE

Postfach 7689	Fax-Nr.: 52426	Telefax
	An: OLBERT	
	Von:	
	Datum:	

Zum Verbleib  
Bitte nicht zurücksenden  
am 29. MRZ. 1995  
Erledigt  
Patentschriftensammlung

54 Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

57 Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktröhren-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetall-oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95$  Mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von  $\geq 90$  Mol.-%, bei dem man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktrohren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktröhren-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte frei lassenden Umlenkvorrichtungen eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Kontaktrohrenbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreisgeführten Wärmeaustauschmittels so bemißt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis  $10^{\circ}\text{C}$  ansteigt.

DE 4431949 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor durch dessen die Kontaktröhre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetallloxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95$  mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von  $\geq 90$  mol.-%.

Die katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist allgemein bekannt und insbesondere als zweite Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z. B. DE-A 30 02 829). Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z. B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure verläuft stark exotherm, weshalb es infolge einer Vielfalt von möglichen Parallel- oder Folgereaktionen im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure und für eine beherrschbare Durchführung der Gasphasenoxidation überhaupt erforderlich ist, den Verlauf der Reaktionstemperatur in einem gewissen Umfang zu steuern.

Eine ganz allgemein angewandte Möglichkeit der Lenkung der freiwerdenden Reaktionswärme besteht darin, die Reaktionspartner Sauerstoff und Acrolein mit Inertgasen wie  $N_2$ , Kohlenoxiden wie  $CO_2$  und  $CO$ , Kohlenwasserstoffen, rückgeführten Reaktionsabgasen und/oder Wasserdampf zu verdünnen, wobei die Verwendung von Verdünnungsgasen mit möglichst hoher molarer Wärmekapazität besonders vorteilhaft ist (vgl. EP-B 253 409).

Eine weitere generell angewandte Methode zur Steuerung der Reaktionstemperatur besteht darin, die katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein in einem Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor durchzuführen. Solche Reaktoren entsprechen in ihrem Typ den Mantel-Rohr-Wärmeaustauschern. D.h. ihre übliche Bauart besteht aus einem, in der Regel zylinderförmigen, Behälter, in welchem eine Vielzahl von Rohren (ein Rohrbündel) entsprechend den Kühlrohren eines Mantel-Rohr-Wärmeaustauschers in üblicherweise vertikaler Anordnung untergebracht ist. Diese Kontaktröhre, von denen ein jedes eine Festbettanordnung des entsprechenden katalytisch aktiven Multimetalloxides enthält, sind mit ihren Enden in Rohrböden abdichtend befestigt und münden in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube. Über diese Hauben wird das die Kontaktröhre durchströmende Reaktionsgasgemisch zu- bzw. abgeführt, so daß jedes Kontaktrrohr einer langgestreckten Reaktionseinheitszone entspricht.

Ferner werden durch den die Kontaktröhre umgebenden Raum Wärmeaustauschmittel geleitet, um die Prozeßwärme zu bewältigen. Nach dem Austritt aus dem Behälter werden die Wärmeaustauschmittel, z. B. in äußeren Wärmeaustauschern, wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur gebracht, bevor sie wieder in den Reaktionsbehälter eintreten (vgl. z. B. DE-A 30 242 468).

Tritt längs der Kontaktröhre auf unterschiedlichen (mehreren) Höhen Wärmeaustauschmittel in den Reaktor ein, so soll hier von einer Anwendung mehrerer Wärmeaustauschmittelkreisläufe gesprochen werden. Erfolgt der Eintritt des Wärmeaustauschmittels lediglich auf einer Höhe, wird hier von einem Wärmeaustauschmittelkreislauf gesprochen, selbst wenn dieser Kreislauf nicht mit einer, sondern aus Gründen der Zweckmäßigkeit mit mehreren Pumpen betrieben wird.

Üblicherweise sind die Kontaktröhre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm. Die Rohrlänge erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter (typisch ist eine Kontaktröhrlänge im Bereich von 2 bis 4 m). Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Behälter untergebrachte Anzahl an Kontaktröhren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktröhre 15 000 bis 30 000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40 000 liegenden Anzahl an Kontaktröhren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktröhre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innennachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktröhren (die sogenannte Kontaktröhrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z. B. EP-468 290). Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

Aus der DE-A 26 35 031 ist bekannt, bei Acroleinumsätzen bei einfachem Durchgang von über 95 mol.-% den Verlauf der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor so zu steuern, daß man die Kontaktröhre mit einer  $270^\circ C$  aufweisenden Salzschmelze umgibt.

Die DE-A 30 42 468 und die DE-A 30 02 829 empfehlen zur Glättung der Temperaturverteilung innerhalb der Katalysatorbetten das Wärmeaustauschmittel und das Reaktionsgasgemisch im Gleichstrom durch den Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor zu führen. Dabei empfiehlt der Stand der Technik, um möglichst alle Kontaktröhre gleichmäßig am Reaktionsgeschehen zu beteiligen, in einem waagerechten Schnitt des Reaktors (senkrecht zur Reaktorachse) eine möglichst homogene Temperatur des Wärmeaustauschmittels anzustreben (z. B. DE-PS 16 01 162). Des weiteren empfiehlt der Stand der Technik, das Wärmeaustauschmittel möglichst zügig durch den Reaktor zu leiten, um so die freiwerdende Reaktionswärme möglichst effektiv abzuführen. Empfohlen wird, das Wärmeaustauschmittel so im Kreis zu führen, daß der Temperaturunterschied des eingesetzten Wärmeaustauschmittels zwischen Eintritts- und Austrittsstelle aus dem Reaktor möglichst verschwindend ist.

Ein generelles Problem der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure im Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor besteht darin, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs eines Kontaktr-

## DE 44 31 949 A1

rohres ein Maximum, einen sogenannten Heißpunkt, durchläuft. Dies mindert einerseits in diesem Kontaktrohrabschnitt die Lebensdauer des Katalysators und beeinträchtigt andererseits die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Verschiedene Gegenmaßnahmen zur Überwindung des genannten Nachteils werden im Stand der Technik bereits empfohlen. Ein Vorschlag besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der Kontaktrohre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, daß sie die für eine bestimmte Produktionsleistung erforderliche Anzahl katalysatorgefüllter Kontaktrohre in notwendiger Weise erhöht, was sowohl die Fertigungskosten des Reaktors als auch die zum Füllen und Entleeren der Kontaktrohre mit Katalysator erforderliche Zeitdauer steigert.

Nach einem anderen vorgeschlagenen Verfahren wird die Ausbildung der Heißpunkte dadurch zu unterdrücken versucht, daß man die volumenspezifische Aktivität der katalytischen Beschickung längs der Kontaktrohre variiert. Diese Verfahrensweise erfordert jedoch in notwendiger Weise die Anwendung entweder mindestens zweier Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität oder die Mitverwendung von Inertmaterial. Außerdem verkompliziert diese Verfahrensweise in notwendiger Weise das Füllen der Kontaktrohre (eine Übersicht über die verschiedenen vorgeschlagenen Gegenmaßnahmen enthält beispielsweise die DE-PS 28 30 765). Eine weitere naheliegende Möglichkeit zur Minderung der Heißpunktbildung besteht darin, die Acrolein-Belastung des Reaktors zu reduzieren. Diese Maßnahme mindert jedoch gleichzeitig die Raum-Zeit-Ausbeute an gewünschtem Produkt.

Die DE-A 41 32 263 empfiehlt die katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure so durchzuführen, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Acroleins von 20 bis 40 mol.-% 260 bis 300°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Acroleinumsatzes von  $\geq 95$  mol.-% sukzessive, stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 40°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 240°C beträgt. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß die Einstellung eines solchen Temperaturprofils die Anwendung von mehr als einem Wärmeaustauschmittelkreislauf erfordert.

Die DE-A 22 01 528 umfaßt für exotherme katalytische Vielkontaktrohr-Festbettoxidationen neben der Möglichkeit, das Wärmeaustauschmittel in einfacher Weise im wesentlichen direkt längs zu den Kontaktrohren zu führen auch die Möglichkeit, diese Längsführung lediglich über den gesamten Reaktionsbehälter betrachtet zu verwirklichen und dieser Längsströmung innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte freilassenden Umlenkscheiben, eine Querströmung so zu überlagern, daß im Längsschnitt durch das Rohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert. Diesen Vorschlag umfassen auch die DE-PS 28 30 765, die DE-A 22 31 557 und die DE-A 23 10 517. Aus Trans I Chem. E. Vol. 71 Part B, August 1993, S. 208 bis 214 ist bekannt, daß bei exothermen katalytischen Vielkontaktrohr-Festbettoxidationen unübersichtliche indirekte Wechselwirkungen zwischen den Wärmeabgaben der individuellen Kontaktrohre erfolgen, weshalb die örtliche Lage des Heißpunktes sowie dessen Ausmaß in den individuellen Kontaktrohren in der Regel voneinander verschieden und vorausschauend kaum zu beurteilen ist.

Angeichts dieses Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetalloxiden zur Verfügung zu stellen, das für ein gegebenes Acrolein enthaltendes Reaktionsgasgemisch bei gegebener Katalysatorbeschickung sowie vorgegebener Acroleinbelastung einen vorgegebenen Umsatz des Acroleins (bei einfachem Durchgang  $\geq 95$  mol.-% betragend) und eine vorgegebene Selektivität ( $\geq 90$  mol.-%) der Acrylsäurebildung (d. h. eine vorgegebene Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure) in möglichst einfacher und günstiger Weise unter Ausbildung reduzierter Heißpunkttemperaturen zu liefern vermag.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetalloxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95$  mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von  $\geq 90$  mol.-% gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktrohren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktrohr-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte frei lassenden Umlenkscheiben eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Rohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, mit der Maßgabe, daß die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreis geführten Wärmeaustauschmittels so bemessen wird, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis 10°C, vorzugsweise um 3 bis 8°C und ganz besonders bevorzugt um 4 bis 6°C ansteigt.

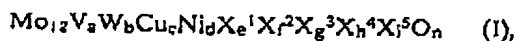
Die DE-PS 16 01 162 rät in Spalte 2 von einer solchen Ausführungsform ab, da mit ihr keine ausreichend gleichmäßigen Rohrtemperaturen über den Reaktorquerschnitt hinweg zu erreichen seien.

Erfindungsgemäß wird die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in den Reaktor in an sich bekannter Weise so gewählt, daß sich bei gegebener Katalysatorbeschickung und vorgegebener Acrolein-Belastung das zur Erzielung des geforderten Acrolein-Umsatzes sowie der geforderten Acrylsäure-Selektivität erforderliche Reaktionstemperaturprofil einstellt. Üblicherweise liegen die Reaktionstemperaturen eines solchen Profils bei Anwendung der für diesen Zweck bekanntermaßen eingesetzten Molybdän und Vanadium in oxidischer Form enthaltenden Multimetalloxidkatalysatoren bei 200 bis 350°C. Entsprechend liegen bevorzugte Eintrittstempe-

## DE 44 31 949 A1

aturen des Wärmeaustauschmittels bei 180°C bis 300°C. Solchermaßen geeignete Multimetalloxidkatalysatoren können beispielsweise den US-A 3 775 474, US-A 3 954 855, US-A 3 893 951 und US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetalloxidmassen der EP-A 427 508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805, der DE-AS 26 26 887 und der DE-A 43 02 991.

Eine Vielzahl der geeigneten Multimetalloxidkatalysatoren läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- 10 X<sup>1</sup> ein oder mehrere Alkalimetalle,  
X<sup>2</sup> ein oder mehrere Erdalkalimetalle,  
X<sup>3</sup> Chrom, Mangan, Coer und/oder Niob,  
X<sup>4</sup> Antimon und/oder Wismut,  
X<sup>5</sup> Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- 15 a 1 bis 6,  
b 0,2 bis 4,  
c 0,5 bis 6,  
d 0,2 bis 6,  
e 0 bis 2,  
20 f 0 bis 3,  
g 0 bis 5,  
h 0 bis 40,  
i 0 bis 40 und

n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, subsummieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z. B. DE-A 43 02 991) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h. mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden.

Als Oxidationsmittel wird Sauerstoff verwendet. Wird als inertes Verdünnungsgas N<sub>2</sub> gewählt, erweist sich die Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle besonders vorteilhaft.

In der Regel wird bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (NI) von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 18) gearbeitet. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Der Reaktionsdruck des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt in der Regel 1 bis 3 bar und die Gesamttraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 2500 NI/l/h.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gasgemisch erhalten, von dessen Nebenkomponten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann.

In bezug auf Kontaktrohrmaterial, -dimensionierung, -anzahl, Rohrteilung und mögliche Wärmeaustauschmittel gilt für das erfindungsgemäße Verfahren das im Rahmen der Würdigung des Standes der Technik Gesagte. Als bevorzugtes Wärmeaustauschmittel wird erfindungsgemäß eine Salzsäure bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO<sub>3</sub>) und 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO<sub>2</sub>) eingesetzt.

Zur Erzeugung der erfindungsgemäß erforderlichen Querströmung kann beispielsweise eine Anordnung von Umlenkscheiben angewendet werden, die abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten des Reaktorbehälters einen Durchtrittsquerschnitt frei lassen (vgl. z. B. DE-AS 10 39 040). Mit zunehmender Leistungsauslegung des Reaktors, bei der wegen der großen Zahl von Kontaktröhren auch das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Reaktionsbehälters entsprechend groß ist, wird jedoch eine Anordnung von Umlenkscheiben bevorzugt, die abwechselnd in der Mitte und an ihrem äußeren Rand (die Befestigung solcher Umlenkscheiben kann z. B. an einer im Reaktorzentrum vertikal angebrachten Stange erfolgen) einen Durchtrittsquerschnitt frei lassen (Zusatzmerkmal a), so daß das Wärmeaustauschmittel nacheinander jeweils von außen nach innen und von innen nach außen geleitet wird. Mit Vorteil wird man dabei im wesentlichen ringförmig angeordnete Rohrbündel (wobei im wesentlichen jedes Kontaktröhr mit Vorteil sechs äquidistante Nachbarn hat) mit einem freien zentralen Raum anwenden, wobei der Durchmesser des freien zentralen Raumes etwa 10 bis 30% des Reaktorinnendurchmessers beträgt (Zusatzmerkmal b). Der Abstand der am weitesten außen liegenden Kontaktröhre zur Behälterwand wird normalerweise wenige cm betragen. Ferner werden die Kontaktröhre vorzugsweise an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt. Vielmehr werden mit Vorteil zwischen den Kontaktröhren und den Umlenkscheiben Spalte (Spaltbreite in der Regel 1 mm) so belassen, daß die Querströmungsgeschwindigkeit des Wärmeaustauschmittels innerhalb einer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umlenkscheiben befindlichen Zone möglichst konstant ist (Zusatzmerkmal c). In Verbindung mit unterschiedlichen Abständen der Umlenkscheiben läßt sich ferner mit Vorteil erreichen, daß die Temperaturdifferenzen (möglichst ≤ 3°C) und die Druckverluste in einem waagerechten Schnitt innerhalb einer Zone beschränkt werden (Zusatzmerkmal d). Des weiteren erweist es sich erfindungsgemäß als günstig, wenn der Ein- und Austritt des Wärmeaustauschmittels über an den beiden Enden des Behälters angebrachte Ringleitungen mit über den ganzen Umfang desselben verteilten Fenstern erfolgt, wobei die Fensteröffnungen so gestaltet sind, daß durch jedes Fenster pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Wärmeaustauschmittel tritt (Zusatzmerkmal e), um eine möglichst gleichmäßige radiale Zu- bzw. Abführung des Wärmeaustauschmittels zu gewährleisten (vgl. DE-A 16 01 162).

Außerdem ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol.-% umgesetzt-

DE 44 31 949 A1

tem Acrolein, vorzugsweise 30 bis 40 mol.-%, dem Reaktor eine Teilmenge des Wärmeaustauschmittels entnommen wird (z. B. über eine weitere Ringleitung zum Abführen), die vorzugsweise 30 bis 70%, besonders bevorzugt 40 bis 60%, der zugeführten Gesamtmenge an Wärmeaustauschmittel beträgt (Zusatzmerkmal f). Ferner wird das Reaktionsgasgemisch der Katalysatorbeschickung vorzugsweise auf die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels vorerwärmt zugeführt (Zusatzmerkmal g). Dies läßt sich in einfacher Weise durch Durchströmung einer auf entsprechender Temperatur befindlichen Inertmaterialschüttung realisieren.

Bei erfindungsgemäß besonders vorteilhaften Verfahrensvarianten sind möglichst viele der Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt. Besonders bevorzugt sind alle Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt. Es wird diesseits davon ausgegangen, daß insbesondere bei der letztgenannten Verfahrensweise ein Temperaturverlauf in der Kontaktrohrwand längs eines einzelnen Kontaktrohres erzielt wird, bei dem die Temperatur der Kontaktrohrwand bis zu einem Acroleinumsatz von 20 bis 50 mol.-% im wesentlichen konstant ist und anschließend bis zum Rohrende um 2 bis 10°C anwächst. Es wird diesseits ferner davon ausgegangen, daß bei dieser Verfahrensweise im vorgenannten Umsatzbereich auch über den Reaktorquerschnitt im wesentlichen einheitliche Wandtemperaturen der Kontaktrohre vorliegen.

Ganz generell wird man versuchen die Anzahl an verwendeten Umlenkböden zu beschränken. Anwendungstechnisch zweckmäßig beträgt diese Anzahl 3 bis 9.

Einen für die Durchführung der besonders vorteilhaften erfindungsgemäßen Verfahrensvariante geeigneten Reaktortyp zeigt die Fig. 1 der DE-AS 22 01 528.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise zur Minderung der Heißpunkttemperatur bei vorgegebener Raum-Zeit-Ausbeute mit den im Stand der Technik aufgeführten Verfahrensvorschlägen kombiniert angewendet werden.

Umsatz U und Selektivität S sind in dieser Schrift wie folgt definiert

$$U \text{ (mol.-%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \cdot 100$$

$$S \text{ (mol.-%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \cdot 100$$

und auf einfachen Durchgang bezogen.

#### Beispiele

A) Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor bei denen das Wärmeaustauschmittel im wesentlichen direkt (unmittelbar) längs zu den Kontaktrohren geführt wird (Vergleichsbeispiele)

#### 1. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen

Verwendetes Wärmeaustauschmittel: Salzsäure, bestehend aus 50 Gew.-% Kaliumnitrat und 50 Gew.-% Natriumnitrat;

Material der Kontaktrohre: ferritischer Stahl;

Abmessungen der Kontaktrohre:

3200 mm Länge;

25 mm Innendurchmesser;

30 mm Außendurchmesser (Wandstärke: 2,5 mm);

Anzahl der Kontaktrohre im Rohrbündel: 15 700;

Reaktor:

Zylinderförmiger Behälter eines Innendurchmessers von 5000 mm;

Homogene Verteilung der Kontaktrohre auf dem gesamten Querschnitt mit einer Kontaktrohrteilung von 38 mm.

Die Kontaktrohre waren mit ihren Enden in Kontaktrohrböden der Dicke 100 mm abdichtend befestigt und mündeten mit ihren Öffnungen in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube.

Zuführung des Wärmeaustauschmittels zum Rohrbündel:

Über einen um den Reaktorbehälter (Reaktormantel) angebrachten Ringkanal. Über den Umfang des Reaktormantels angebrachte Fenster Einströmung in radialer Richtung zum Rohrbündel.

25 mm unterhalb des oberen Rohrbodens und 25 mm oberhalb des unteren Rohrbodens waren 10 mm dicke Trennbleche (Verteilerscheiben) angebracht, die sich über den gesamten Querschnitt erstreckten. Zwischen den Trennblechen und den Kontaktrohren bestanden durchlässige Spalte.

Die Salzsäure trat zwischen dem unteren Rohrboden und dem unteren Trennblech in das Rohrbündel ein und verteilte sich über die Spalte über den Reaktorquerschnitt und stieg dann parallel zu den Kontaktrohren nach oben. Die Salzsäure strömte bei Erreichen des oberen Trennblechs durch die Spalte zwischen Trennblech und den Kontaktrohren hindurch und strömte dann in dem Raum zwischen dem oberen Trennblech und dem oberen Rohrboden radial zum äußeren Rohrkreis und sammelte sich über Fensterdurchtritte in einem

## DE 44 31 949 A1

oberen Ringkanal um den Reaktormantel und wurde nach Abkühlen auf die ursprüngliche Eintrittstemperatur durch eine Pumpe wiederum in den unteren Ringkanal gedrückt.

Die Wahl der Spaltbreiten erfolgte gemäß der DE-PS 16 01 162 und DE-AS 16 75 501 so, daß sich für alle Stromfäden vom unteren zum oberen Ringkanal der gleiche hydraulische Widerstand ergab.

5 Kontaktröhrbeschickung: Schalenkatalysator gemäß Bsp. B1 der DE-A 43 02 991.

Struktur der Beschickung (von unten nach oben):

400 m Schütthöhe nackte Katalysatorträger (Steatitkugeln des Durchmessers 5 mm).

800 mm Schalenkatalysator mit 17 Gew.-% Aktivmassenanteil.

2000 mm Schalenkatalysator mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

10 Belastung mit Reaktionsgasgemisch: 44 750 Nm<sup>3</sup>/h.

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches:

4,2 Vol.-% Acrolein,

0,3 Vol.-% Acrylsäure,

5,5 Vol.-% Sauerstoff,

15 2,4 Vol.-% CO<sub>2</sub>,

6,9 Vol.-% H<sub>2</sub>O,

80,7 Vol.-% N<sub>2</sub>.

Vorgegebene Umsetzungsdaten:

U = 99,5 mol.-%,

20 S = 95,5 mol.-%.

Raum-Zeit-Ausbeute: 180 kg Acrylsäure/m<sup>3</sup>h.

## II. Ergebnisse

25 Vorstehend gegebene Vorgaben konnten unter nachfolgenden Bedingungen realisiert werden:

Be- din- gun- gen	Eintritt- tempera- tur der Salz- schmelze	Austritts- tempe- ratur der Salz- schmelze	Heiß- punkttem- peratur	Pumplei- stung (m <sup>3</sup> /h)	Stromföh- rung Salz- schmelze relativ zum Reak- tionsgas- gemisch
a)	257°C, $\Delta = 2^\circ\text{C}$	259°C	317°C	3800	Gegen- strom
b)	263°C, $\Delta = 1^\circ\text{C}$	264°C	307°C	7600	Gleich- strom
c)	259°C, $\Delta = 2^\circ\text{C}$	261°C	311°C	3800	Gleich- strom
d)	248°C, $\Delta = 5^\circ\text{C}$	253°C	327°C	1500	Gleich- strom

50 Die Heißpunkttemperatur wurde an 5 Kontaktröhren bestimmt, die im Rohrbündel äquidistant von ganz außen nach ganz innen radial liegend ausgewählt wurden. Die angegebene Temperatur gibt den höchsten ermittelten Heißpunktswert wieder.

Gegenstromführung von Salzsäure und Reaktionsgasgemisch bedingt ganz offensichtlich ungünstige

55 Heißpunkttemperaturen.

Bei Gleichstromführung werden die Heißpunktbedingungen mit zunehmender Pumpleistung, d. h. zunehmend verschwindender Temperaturdifferenz zwischen Eintritt- und Austrittstemperatur der Salzsäure günstiger.

Unter den Bedingungen d) war kein stabiler kontinuierlicher Langzeitbetrieb des Reaktors mehr möglich.

60 B) Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktröhr-Festbettreaktor bei denen das Wärmeaustauschmittel im Längsschnitt durch das Kontaktröhrbündel mäanderförmig geführt wird

## I. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen

65 Verwendetes Wärmeaustauschmittel: wie A1;

Anzahl der Kontaktröhre im Rohrbündel: 25 500;

Reaktor:

## DE 44 31 949 A1

Zylinderförmiger Behälter eines Durchmessers von 6800 mm. Ringförmig angeordnetes Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum. Durchmesser des zentralen freien Raumes: 1000 mm.

Abstand der am weitesten außen liegenden Kontaktrohre zur Behälterwand: 150 mm. Homogene Kontaktrohrverteilung im Rohrbündel (6 äquidistante Nachbarrohre pro Kontaktrohr), Kontaktrohrteilung: 38 mm. Die Kontaktrohre waren mit ihren Enden in Kontaktrohrböden der Dicke 125 mm abdichtend befestigt und mündeten mit ihre Öffnungen in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundenen Haube. Zuführung des Wärmeaustauschmittels zum Rohrbündel:

Das Rohrbündel war durch drei zwischen den Kontaktrohrböden längs derselben aufeinanderfolgend angebrachte Umlenkscheiben (Dicke jeweils 10 mm) in vier äquidistante (jeweils 730 mm) Längsabschnitte (Zonen) geteilt. Die unterste und die oberste Umlenkscheibe wies Ringgeometrie auf, wobei der Ringinnendurchmesser 1000 mm betrug und der Ringaußendurchmesser sich bis zur Behälterwand abdichtend erstreckte. Die Kontaktrohre waren an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt. Vielmehr waren eine Spaltbreite  $< 0,5$  mm aufweisende Spalte so belassen, daß die Querströmungsgeschwindigkeit der Salzsämelze innerhalb einer Zone möglichst konstant war.

Die mittlere Umlenkscheibe war kreisförmig und erstreckte sich bis zu den am weitesten außen liegenden Kontaktrohren des Rohrbündels. Die Kreisführung der Salzsämelze wurde durch zwei Salzpumpen bewerkstelligt, von denen jede eine Rohrbündellängshälfte versorgte.

Die Pumpen drückten die Salzsämelze in einem um den Reaktormantel unten angebrachten Ringkanal, der die Salzsämelze über den Behälterumfang verteilte. Durch im Reaktormantel befindliche Fenster gelangte die Salzsämelze im untersten Längsabschnitt zum Rohrbündel. Die Salzsämelze floß dann der Vorgabe der Umlenkscheibe folgend in der Abfolge

- von außen nach innen,
- von innen nach außen,
- von außen nach innen,
- von innen nach außen,

im wesentlichen mäanderförmig, über den Behälter betrachtet, von unten nach oben. Durch im obersten Längsabschnitt um den Behälterumfang angebrachte Fenster sammelte sich die Salzsämelze in einem oberen um den Reaktormantel angebrachten Ringkanal und wurde nach Abkühlung auf die ursprüngliche Eintrittstemperatur durch die Pumpen wieder in den unteren Ringkanal gedrückt.

Kontaktrohrbeschickung, Struktur der Beschickung, Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und vorgegebene Umsetzungsdaten: wie A1.

Die Belastung mit Reaktionsgasgemisch: 72 680 Nm<sup>3</sup>/h.

## II. Ergebnisse

Die vorgegebenen Umsetzungsdaten (Umsatz, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) konnten unter nachfolgenden Bedingungen realisiert werden:

## DE 44 31 949 A1

Bedingungen	Eintritts- temperatur der Salz- schmelze	Austritts- temperatur der Salz- schmelze	Heiß- punkt- tempera- tur	Pumplei- stung (m <sup>3</sup> /h)	Stromfüh- rung Salz- schmelze relativ zum Reak- tionsgas- gemisch
a)	267°C, $\Delta = 2^\circ\text{C}$	269°C	308°C	6200	Gegen- strom
b)	266°C, $\Delta = 2^\circ\text{C}$	268°C	303°C	6200	Gleich- strom
c)	265°C, $\Delta = 3^\circ\text{C}$	268°C	301°C	4100	Gleich- strom
d)	263°C, $\Delta = 5^\circ\text{C}$	268°C	300°C	2300	Gleich- strom
e)	262°C, $\Delta = 8^\circ\text{C}$	270°C	298°C	1500	Gleich- strom
f)	260°C, $\Delta = 11^\circ\text{C}$	271°C	303°C	1000	Gleich- strom
g)	258°C, $\Delta = 15^\circ\text{C}$	273°C	306°C	800	Gleich- strom

Die Heißpunkttemperatur wurde an 5 Kontaktrohren bestimmt, die im Rohrbündel äquidistant von ganz außen nach ganz innen radial liegend ausgewählt wurden. Die angegebene Temperaturangabe gibt den höchsten ermittelten Heißpunktwert wieder.

Über den Reaktor betrachtete Gegenstromführung von Salzsäure und Reaktionsgasgemisch bedingt hier in offensichtlicher Weise die ungünstigsten Heißpunkttemperaturen.

In überraschender Weise durchläuft das Heißpunktverhalten hier im Unterschied zu A) mit abnehmender Pumpleistung (Zunehmender Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels jedoch ein Minimum. Mit abnehmender Pumpleistung nehmen die Inhomogenitäten im Temperaturprofil des Reaktors (waagrechter Schnitt) jedoch zu, weshalb aus Stabilitätsgründen ein  $\Delta$  von 3 bis 8°C, vorzugsweise 4 bis 6°C, zwischen Ein- und Austrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels bevorzugt wird.

Dieser überraschende Befund ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß der durch die Querströmungskomponente verbesserte Wärmeaustausch sowie der durch die reduzierte Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels erhöhte Kühleffekt im Bereich von unterhalb 50 mol.-% gelegenen Acroleinumsätzen das Heißpunktverhalten verbessert und die damit in diesem Abschnitt einhergehende Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure durch die durch die Wärmetönung der Reaktion bedingte Temperaturerhöhung im Bereich von Acroleinumsätzen oberhalb 50 mol.-% in überraschender Weise wieder ausgeglichen werden kann. Eine Grundlage für dieses Ergebnis dürfte sein, daß der Wärmeübergangskoeffizient auf der Wärmeträgerseite der Reaktionsrohre mit abnehmender Pumpleistung überraschend offensichtlich nicht im selben Ausmaß wie diese abnimmt.

Eine weitere Verbesserung wird daher dadurch möglich, daß man auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol.-% umgesetztem Acrolein eine Teilmenge, vorzugsweise 30 bis 70% der Zulaufmenge, des Wärmeaustauschmittels entnimmt. Dies bedingt eine noch bessere relative Kühlung sowie Vereinheitlichung der Temperatur über einen Reaktorquerschnitt im Bereich geringer Umsätze und gleichzeitig eine stärkere relative Temperaturerhöhung im Bereich hoher Umsätze.

Bei einer Zulauftemperatur der Salzsäure von 264°C und einer Reduktion der umgepumpten Salzsäure von 5400 m<sup>3</sup>/h auf 2300 m<sup>3</sup>/h (entnommene Teilmenge = 57%) auf der Höhe der ersten (Acroleinumsatz = ca. 35 mol.-%) Umlenkscheibe (Drosselventil) resultiert unter sonst gleichen Bedingungen, wie unter B aufgeführt, eine Heißpunkttemperatur von 297°C bei einer Austrittstemperatur von 269°C. Gleichzeitig verbessert eine solche Verfahrensweise die Homogenität des Temperaturprofils des Reaktors (waagrechter Schnitt) und die Homogenität der Lage der Heißpunkte in den individuellen Kontaktrohren. Eine abnehmende Pumpleistung ist gleichbedeutend mit einer erheblichen Kostenreduktion.

Im übrigen eröffnet das erfindungsgemäße Ergebnis die Option, entweder bei vorgegebener Raum-Zeit-Ausbeute aufgrund der günstigeren Heißpunktlage eine längere Standzeit der Katalysatorbeschickung zu erreichen, oder bei vorgegebener Standzeit durch Erhöhung der Belastung eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen.



## DE 44 31 949 A1

## Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktröhre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetalloxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95$  mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von  $\geq 90$  mol.-%, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktröhren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktrrohr-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktröhre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte freilassenden Umlenkscheiben eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Kontaktröhrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreis geführten Wärmeaustauschmittels so bemißt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis 10°C ansteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 3 bis 8°C ansteigt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 4 bis 6°C ansteigt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anordnung von Umlenkscheiben verwendet wird, die abwechselnd in der Mitte und an ihrem äußeren Rand einen Durchtrittsquerschnitt freilassen (Zusatzmerkmal a).
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen ringförmig angeordnete Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum anwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des freien zentralen Raumes etwa 10 bis 30% des Reaktorinnendurchmessers beträgt (Zusatzmerkmal b).
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontaktröhre an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt, sondern zwischen Kontaktröhren und Umlenkscheiben Spalte beläßt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltbreiten so bemißt, daß die Querströmungsgeschwindigkeit des Wärmeaustauschmittels innerhalb einer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umlenkscheiben befindlichen Zone möglichst konstant ist (Zusatzmerkmal c).
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man durch nicht äquidistante Anordnung der Umlenkscheiben die Temperaturdifferenzen und die Druckverluste in einem waagrechten Schnitt innerhalb einer Zone beschränkt (Zusatzmerkmal d).
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ein- und Austritt des Wärmeaustauschmittels über an den beiden Enden des Reaktorbehälters angebrachte Ringleitungen mit über den ganzen Umfang desselben verteilten Fenstern erfolgt, wobei die Fensteröffnungen so gestaltet sind, daß durch jedes Fenster pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Wärmeaustauschmittel tritt (Zusatzmerkmal e).
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol.-% umgesetztem Acrolein dem Reaktor eine Teilmenge des Wärmeaustauschmittels entnommen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Entnahme auf einer Umsatzhöhe von 30 bis 40 mol.-% umgesetztem Acrolein erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die entnommene Teilmenge des Wärmeaustauschmittels 30 bis 70% der zugeführten Gesamtmenge des Wärmeaustauschmittels beträgt (Zusatzmerkmal f).
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels vorerwärmt zugeführt wird (Zusatzmerkmal g).
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt sind.
16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorbeschickung einen Molybdän und Vanadium in oxidischer Form enthaltenden Multimetalloxidkatalysator umfaßt.
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeaustauschmittel eine Salzsäuremelze bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) und 40 Gew.-% Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) eingesetzt wird.